



| | | | |
|---|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation 6 : B01D 17/06, 17/04, C02F 1/463, 1/465 | | A2 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/17667 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1996 (13.06.96) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01717 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. December 1995 (04.12.95) | | (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (30) Prioritätsdaten: P 44 43 297.6 6. December 1994 (06.12.94) DE | | Veröffentlicht <i>Ohne internationales Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i> | |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HDW-NOBISKRUG GMBH [DE/DE]; Kieler Strasse 53, D-24768 Rendsburg (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): GÖTZ, Johann [DE/DE]; Auf dem Deich 1c, D-25541 Brunsbüttel (DE). KÄHM, Viktor [DE/DE]; Lancaster Strasse 21, D-24768 Rendsburg (DE). | | | |
| (74) Anwalt: DRÖMER, Hans-Carsten; Preussag AG, Karl-Wiechert-Allee 4, D-30625 Hannover (DE). | | | |

(54) Title: DEVICE FOR SEPARATING OIL-IN-WATER EMULSIONS BY ELECTROCOAGULATION

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR SPALTUNG VON ÖL-IN-WASSER-EMULSIONEN MITTELS ELEKTROKOAGULATION

(57) Abstract

A device for separating oil-in-water emulsions and for regenerating cleaning and degreasing baths by electrocoagulation is disclosed. The device for regenerating cleaning and degreasing baths, in particular by separation in an electrophysical cell (3), is characterised in particular in that at least two independent electrode devices (1, 2) have their own independent and separately adjustable current circuits (7-10). The formation of coagulation seeds and the electrocoagulation process may thus be both independently adapted to operation conditions and optimised. The separate circuits for both electrode devices (1, 2) allow the process to be carried out with a small gap between electrodes, low voltages and high current densities, when coagulation seeds are to be formed on the soluble electrodes (2), and allow the electrocoagulation process on the permanent electrodes (1) to be carried out with a larger gap between electrodes, high voltages, high field intensities, low current densities and little gas generation.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen und Regeneration von Reinigungs- und Entfettungsbädern mittels Elektrokoagulation. Die Vorrichtung zur Regeneration von Reinigungs- und Entfettungsbädern insbesondere durch Spaltung in einer elektrophysikalischen Zelle (3) ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei voneinander unabhängige Elektrodeneinrichtungen (1, 2) mit jeweils einem eigenen von den anderen unabhängigen und getrennt regelbaren Stromkreis (7-10) angeordnet sind. Auf diese Weise können sowohl die Bildung der Koagulationskerne als auch der Prozeß der Elektrokoagulation unabhängig voneinander an die jeweiligen Betriebsverhältnisse angepaßt und optimiert werden. Die getrennten Stromkreise für die beiden Elektrodeneinrichtungen (1, 2) bieten die Möglichkeit, den Prozeß mit kleinen Elektrodenabständen, niedrigen Spannungen und hohen Stromdichten zur Bildung von Koagulationskernen an den löslichen Elektroden (2) und mit größeren Abständen, hohen Spannungen, hohen Feldstärken, kleinen Stromdichten und geringer Gasentwicklung beim Prozeß der Elektrokoagulation an den beständigen Elektroden (1) zu betreiben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| RJ | Benin | IR | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KR | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tadschikistan |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Vorrichtung zur Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen mittels Elektrokoagulation

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Spaltung von Öl-in-Wasser-Emulsionen mittels Elektrokoagulation.

Bei industriellen Fertigungsprozessen fallen große Mengen ölhaltiger Abwässer an. In vielen Fällen bilden Öl und Wasser eine Emulsion, d.h. das Öl liegt in Form von Mikrotröpfchen im Wasser vor. Diese Öltröpfchen tragen elektrische Oberflächenladungen, was dazu führt, daß diese Tropfen eine gleichmäßige Verteilung in dem Wasser einnehmen. Eine zusätzliche und häufig entscheidende Stabilisierung der Öl-Wasser-Emulsion erfolgt durch Netzmittel, wie sie zum Beispiel Bestandteil von Reinigungsmittel sind. Die Ladungen der mit diesen Tensiden umhüllten Öltröpfchen verhindern, daß die Tröpfchen zusammenfließen und an die Oberfläche steigen.

Die Entsorgung der Öl-Wasser-Emulsionen, die ein stark umweltbelasteter Abfall sind, wird immer mehr zu einem wichtigen Faktor bei den Produktionskosten. Darüber hinaus fordert die immer strengere Gesetzgebung zum Schutz der Umwelt die Vermeidung bzw. Verminderung von Abfallstoffen. Aus diesem Grund gewinnen Verfahren auch wirtschaftlich an Bedeutung, die eine Kreislaufführung insbesondere von Reinigungswässern ermöglichen.

Bei einer Emulsions-Spaltung mit organischen Stoffen werden die Spaltmittel nur unzureichend mit dem Öl ausgetragen. Zu den Nachteilen dieser Verfahren gehört der Eintrag von Spaltchemikalien oder deren Reaktionsprodukten in das Wasser, wodurch eine Wiederverwendung des Wassers nur bedingt möglich ist.

Die Anwendung von anorganischen Spaltmitteln führt in der Regel zur Aufsalzung des Wassers. Bei der weitverbreiteten Verwendung von Hydroxid-bildenden Metallsalzen entstehen darüber hinaus große Mengen von Schlämmen, deren Entsorgung zunehmend schwieriger wird.

Das Problem der Aufsalzung wird bei Verfahren vermieden, bei denen die Hydroxide nicht durch Einsatz von Metallsalzen chemisch, sondern elektrophysikalisch erzeugt werden. Dies geschieht mit einer Elektrodeneinrichtung bei der Aluminiumplatten als Kathode und Eisenplatten als Anode geschaltet werden. Ein Problem stellt die Bildung von elektrisch nicht leitenden Schichten auf den Elektrodenoberflächen dar. Dadurch geht der Stromfluß zurück, der Prozeß kommt zum Stillstand. Die Notwendigkeit einer häufigen Reinigung der Elektroden ist die Folge. Ein großer Nachteil auch bei diesem Verfahren sind die großen Mengen schwer zu entsorgender, ölbefleckter Hydroxidschlämme.

Bei der Elektrokoagulation, wie sie in der Schrift PS 37 39 580 C2 beschrieben wird, wird die Oberflächenladung der Öltropfen zur Phasentrennung benutzt. Unter Einfluß eines elektrischen Feldes zwischen zwei Elektroden wandern die negativ geladenen Tröpfchen zur positiven Elektrode und koagulieren zu größeren Tropfen, die dann durch Dekantieren abgeschieden werden können. Die Gasbildung mittels Elektrolyse des Wassers unterstützt dabei die Öl/Wasser-Trennung.

Nachteil an diesem Prinzip der Öl/Wassertrennung sind die langen Behandlungszeiten, weshalb dieses Verfahren bisher wenig praktische Anwendung gefunden hat.

Eine deutliche Verkürzung der Behandlungszeiten bei der Emulsionsspaltung durch Elektrokoagulation wird durch Eintragung von Koagulationskernen in die zu spaltende Öl-Wasser-Mischung erreicht. Die Koagulationskerne sind in der Regel mikroskopische, anorganische Strukturen, an denen die

Koagulation der an den Elektroden entladenen Öltröpfchen stattfindet. Kerne dieser Art reduzieren die Energiebarriere der Oberflächenspannung und die durch Tenside entstehenden sterischen Effekte. Hierdurch wird ein Zusammenfließen der im elektrischen Feld entladenen Tröpfchen erleichtert.

Das Vorhandensein einer ausreichenden Menge an Koagulationskernen ist aus diesen Gründen von entscheidender Bedeutung für die Emulsionsspaltung nach dem Prinzip der Elektrokoagulation.

In einem bekannten Verfahren zur Elektrokoagulation, die in der EP 0 220 189 B1 offengelegt ist, werden die Koagulationskerne aus zwischen den Elektroden befindlichen Metalleinlagen gebildet. Die durch Influenz verursachte Auflösung dieser Metalleinlagen führt bei bestimmten pH-Werten zur Bildung von Hydroxiden, die als Koagulationskerne das Koagulieren der Öltröpfchen beschleunigen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß nur begrenzte Mengen an Hydroxiden als Koagulationskerne gebildet werden. Darüber hinaus bestehen bei diesem Verfahren nur sehr begrenzte Möglichkeiten, die Anzahl der Koagulationskerne zu variieren.

Des Weiteren ist von Nachteil, daß Emulsionen bzw. wässrige Reinigungsmedien mit unterschiedlichen oder schwankenden Eigenschaften bzw. Zusammensetzungen nur schwer aufbereitet werden können unter anderem dadurch, daß der notwendige Umbau, um eine Änderung des Flächenverhältnisses der Elektroden zu erreichen, einen hohen Aufwand erfordert.

Die begrenzte Bildung von Koagulationskernen und deren schwierige Beeinflussbarkeit führt zu beschränkter Einsatzmöglichkeit dieses Verfahrens.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, den Einsatzbereich der Elektrokoagulation zu erweitern und die Flexibilität zu erhöhen sowie die Entsorgungskosten durch Reduzierung der entsorgungspflichtigen Abstoffmengen zu minimieren.

Zur Lösung der Aufgabe wird ausgegangen von einer Vorrichtung zur Spaltung von Emulsionen und zur Regeneration von Reinigungs- und Entfettungsbädern, insbesondere durch Elektrokoagulation in einer elektrophysikalischen Zelle, bei der erfindungsgemäß mindestens zwei voneinander unabhängige Elektrodeneinrichtungen mit jeweils einem eigenen Stromkreis angeordnet sind. Damit kann jeder Stromkreis unabhängig von dem anderen geregelt werden. Auf diese Weise können sowohl die Bildung der Koagulationskerne als auch der Prozeß der Elektrokoagulation unabhängig von einander an die jeweiligen Betriebsverhältnisse angepaßt und optimiert werden. Die getrennten Stromkreise für die beiden Elektrodeneinrichtungen bieten die Möglichkeit, den Prozeß mit kleinen Elektrodenabständen, niedrigen Spannungen und hohen Stromdichten zur Bildung von Koagulationskerne an den löslichen Elektroden, und mit größeren Abständen, hohen Spannungen, hohen Feldstärken, kleinen Stromdichten und geringer Gasentwicklung zur Elektrokoagulation an den beständigen Elektroden zu betreiben.

In der elektrophysikalischen Zelle sind umpolbare Elektrodeneinrichtungen angeordnet wobei Kathode und Anode einer jeden Elektrodeneinrichtungen aus dem gleichen Material bestehen. Dies hat den Vorteil, daß durch die, insbesondere periodische Änderung der Stromrichtung die Bildung von Koagulationskernen einerseits wie auch der Vorgang der Elektrokoagulation andererseits auf hohem Niveau stabilisiert wird. Die Kathode einer Elektrodeneinrichtung wird dabei zur Anode und umgekehrt. Damit wird die Bildung von elektrisch nichtleitenden Schichten auf den Elektroden, die zu einer verminderten Stromdichte mit der Folge einer mangelhaften Koagulation führen, vorteilhafte Weise vermieden. Die angeordneten Elektrodeneinrichtungen sind mit Spannungsversorgungen für getaktete und variabel einstellbare

Spannung, insbesondere Gleichspannung verbunden. Hierdurch werden vorteilhafte Weise bei gegebener Spannung, die die Coulombschen Anziehungskräfte der Tröpfchen zu den Elektroden bestimmt, niedrigere integrale Stromflüsse und dadurch ein wesentlich geringerer Energieverbrauch und eine deutlich verminderte Gasbildung erreicht. Die Einstellbarkeit der Spannung dient vorteilhafte Weise der Optimierung des Prozesses und somit der Wirtschaftlichkeit der Anlage.

Mindestens zwei der voneinander unabhängigen Elektrodeneinrichtungen bestehen aus unterschiedlichen Materialien. Die eine, für die Bildung von Koagulationskernen vorgesehene, besteht vorteilhafte Weise aus einem Metall, das durch die Elektrolyse zur Bildung von Hydroxiden, nichtlöslichen Salzen etc. führt. Zum Beispiel können diese Elektroden aus einer Aluminiumlegierung eingesetzt werden, die einer Passivierung der Oberfläche entgegen wirkt. Für eine weitere, für den Prozess der Elektrokoagulation vorgesehene Elektrodeneinrichtung, wird vorzugsweise ein unlösliches oder weniglösliches Material verwendet. Dies dient der Optimierung der Durchführung des Prozesses und führt zu hohen Standzeiten. Zum Beispiel kann hier als Elektrodenmaterial hochlegierter Stahl (vorzugsweise V4A, Werkstoffnummer 1.4576) eingesetzt werden.

Die Elektrodeneinrichtungen mit unterschiedlicher Materialzusammensetzung sind ineinander greifend angeordnet. Die ineinander greifende Konstruktion wird vorzugsweise bei einem durchschnittlichen Stromverbrauch von kleiner gleich 2 kWh/m³ eingesetzt. Vorteilhaft ist, daß die Bildung von Koagulationskernen, das Zusammenfließen der Öltröpfchen und die durch Flotation unterstützte Ölabscheidung in einer Zelle stattfindet. Dies erlaubt eine sehr kompakte Bauweise, die unter begrenzten Raumverhältnissen einsetzbar ist.

Alternativ sind die Elektrodeneinrichtungen mit unterschiedliche Materialzusammensetzung räumlich getrennt voneinander angeordnet. Hoher Stromverbrauch (vorzugsweise größer 2 kWh/m³) während des Spaltprozesses führt zu einer intensiven Gasbildung mit der Folge von turbulenten Strömungen in der Zelle, die den Vorgang der Koagulation negativ beeinflussen und mit der vorgeschlagenen Anordnung vermieden werden, da das die Zelle durchströmende Medium zuerst die lösliche und anschließend die unlöslichen Elektrodeneinrichtungen durchströmt.

In dem Gehäuse sind Leitvorrichtungen zur Ableitung von durch Elektrolyse an den löslichen Elektroden (2) der Elektrodenanordnung (6) erzeugtem Gas angeordnet. Durch diese konstruktive Gestaltung von Elektrodeneinrichtungen und Gehäuse wird vorteilhafterweise erreicht, daß zwischen den Elektroden eine weitgehend laminare Strömung erzeugt wird und ein turbulentes Strömen, Konvektionsströme beziehungsweise eine Rückvermischung insbesondere zwischen den Elektrodeneinrichtungen wirkungsvoll verhindert werden.

Darüberhinaus wird der Stromverbrauch durch die Optimierung des Strömungsverhaltens in der Zelle reduziert.

Anhand der Abbildungen soll ein Ausführungsbeispiel erläutert werden. Dabei zeigen

Figur 1 eine elektrophysikalische Zelle mit zwei Elektrodeneinrichtungen mit jeweils 4 Elektroden, die getrennt voneinander angeordnet sind,

Figur 2 eine elektrophysikalische Zelle mit zwei Elektrodeneinrichtungen mit jeweils 4 Elektroden, die eineinandergreifend angeordnet sind, und

Figur 3 eine Ausbildung von Leitblechen in einer elektrophysikalische Zelle.

Figur 1 zeigt ein Gehäuse 3 einer elektrophysikalische Zelle mit einem Leitblech 4 sowie einer Elektrodeneinrichtung für die

Koagulationskernbildung 6 sowie einer Elektrodeneinrichtung für die Elektrokoagulation 5, die beide über eigene regelbare Stromquellen verfügen. Eine Stromquelle ist an die im Wechsel und symmetrisch angeordnete Anoden 7 bzw. Kathoden 8 der Elektrodeneinrichtung für die Elektrokoagulation 5 angeschlossen, eine andere an die ebenfalls im Wechsel und symmetrisch angeordnete Anoden 9 bzw. Kathoden 10 der Elektrodeneinrichtung für die Koagulationskernbildung 6. Insbesondere durch die Umpolung der löslichen Metall-Elektroden der Koagulationskernbildungs-Elektroden 2 erfolgt die gesteuerte Auflösung von Ablagerungen bzw. deren Verhinderung, was eine kontinuierliche Koagulationskernbildung ermöglicht. Vorzugsweise erfolgt die Umpolung der beständigen Elektroden 1 der Elektrodeneinrichtung für die Elektrokoagulation 5 in Zeiträumen zwischen 1 s und 100 min.

Die Frequenz der getakteten Gleichspannung insbesondere an der Elektrodeneinrichtung für die Elektrokoagulation 5 liegt vorzugsweise zwischen 1 und 1000 Hertz.

Dabei wird die Emulsionsspaltung vorzugsweise im pH-Wertbereich 7 bis 12 und bei Temperaturen zwischen 1° C und 100° C durchgeführt.

Die zu spaltende Emulsion wird in der Aufgabe 13 in die Elektrolysezelle eingebracht und wird im Bereich der Elektrodeneinrichtungen 6 und 5 aufgespalten, wobei die an den Elektroden entstehenden Gasblasen freies und demulgiertes Öl sowie flotationsfähige Metallhydroxide und Feststoffpartikel in die Ölschicht 14 flotieren. Dort wird das Öl und die flotationsfähigen Feststoffe über den Ölablauf 12 abgeführt, während sich sedimentationsfähige Stoffe auf dem Boden der Nachklärzone 15 ansammeln und bei Bedarf entfernt werden. Die Behandlungszeiten der Emulsion liegen vorzugsweise im Bereich zwischen 10 s und 60 min, wobei der Energiebedarf zwischen 0,1 und 50 kWh/m³ beträgt.

In der Figur 2 ist die ineinandergreifende Anordnung der Elektrodeneinrichtungen dargestellt, die aufgrund ihrer kompakten Bauweise besonders vorteilhaftig einsetzbar ist. Figur 3 zeigt eine besonders vorteilhafte Variante der Anordnung von Leitblechen 4 in dem Gehäuse der elektrophysikalischen Zelle 3, die die zu behandelnde Emulsion bzw. ihre Spaltprodukte in einer möglichst gleichmäßigen Strömung führen. Beim Prozeß der Elektrokoagulation wie auch der Koagulationskernbildung kommt es durch die Elektrolyse des Wassers zwangsläufig zu einer Gasbildung. Die Gasbildung führt im allgemeinen zu einer turbulenten Strömung mit der Folge einer Störung des Vorganges der Koagulation. Dies wird daher durch die Anordnung der Elektrodeneinrichtungen 5 und 6 nach Figur 3 vermieden, bei der das Elektrolysegas von den löslichen Elektroden 1 durch eine geeignete Ausbildung des Gehäuses 3 und der Leitbleche 4 abgeleitet wird.

Soweit wurden lediglich zwei Elektrodeneinrichtungen 5,6 dargestellt. Je nach Bedarf sind Anordnungen mit mehrfachen Elektrodeneinrichtungen zweckmäßig, insbesondere um die Durchsatzleistung und die Trenngüte zu erhöhen. Dabei können sowohl Blöcke von Elektrodeneinrichtungen gebildet werden (5,5,5,5...; 6,6,6,6...) als auch alternierende Anordnungen (5, 6, 5, 6,...).

Bezugszeichenliste

- 1 Unlösliche Elektroden
- 2 Lösliche Elektroden
- 3 Gehäuse der elektrophysikalischen Zelle
- 4 Leitbleche
- 5 Elektrodeneinrichtung für die Elektrokoagulation
- 6 Elektrodeneinrichtung für die Koagulationskernbildung
- 7 Anschluß für die Anoden von 5
- 8 Anschluß für die Kathoden von 5
- 9 Anschluß für die Anoden von 6
- 10 Anschluß für die Kathoden von 6
- 11 Austrag der wässrigen Phase
- 12 Ölablauf
- 13 Aufgabe der Emulsion
- 14 Ölschicht
- 15 Boden der Nachklärzone
- 16 Nachklärzone

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Spaltung von Emulsionen und zur Regeneration von Reinigungs- und Entfettungsbädern insbesondere durch Spaltung in einer elektrophysikalischen Zelle, dadurch gekennzeichnet, daß darin mindestens zwei voneinander unabhängige Elektrodeneinrichtungen (5,6) angeordnet sind, die jeweils einen eigenen Stromkreis aufweisen.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kathode und Anode einer jeden Elektrodeneinrichtung (5,6) aus dem gleichen Material bestehen.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mit getakteter und variabel einstellbarer Spannung betriebene Elektrodeneinrichtungen angeordnet sind.
4. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei der voneinander unabhängigen Elektrodeneinrichtungen (5,6) aus unterschiedlichen Materialien bestehen.
5. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodeneinrichtungen (5,6) mit unterschiedlicher Materialzusammensetzung ineineinandergreifend angeordnet sind.
6. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodeneinrichtungen (5,6) mit unterschiedlicher Materialzusammensetzung räumlich getrennt voneinander angeordnet sind.

7. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Gehäuse (3) Leitbleche (4) zur Ableitung von durch Elektrolyse an den löslichen Elektroden (2) der Elektrodenanordnung (6) erzeugtem Gas angeordnet sind.

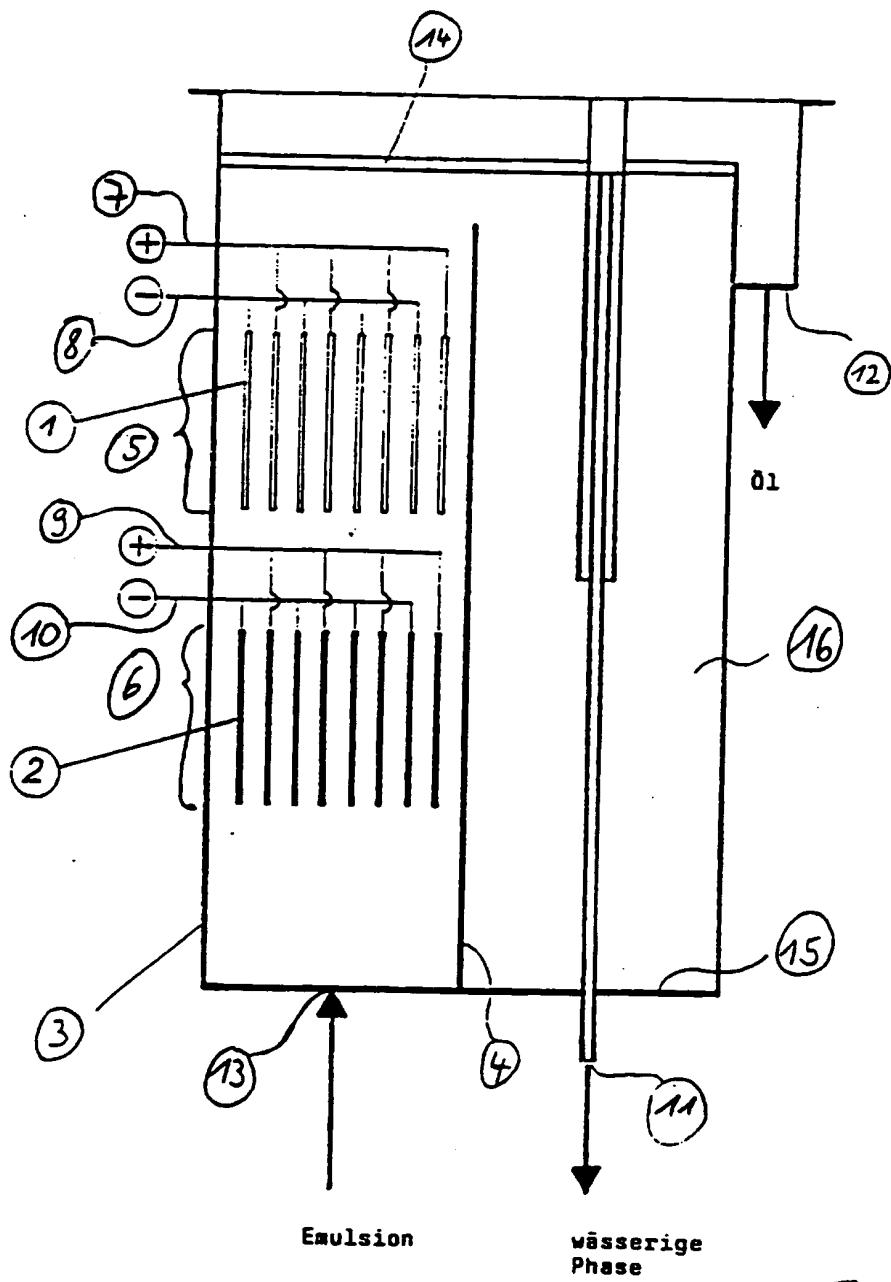
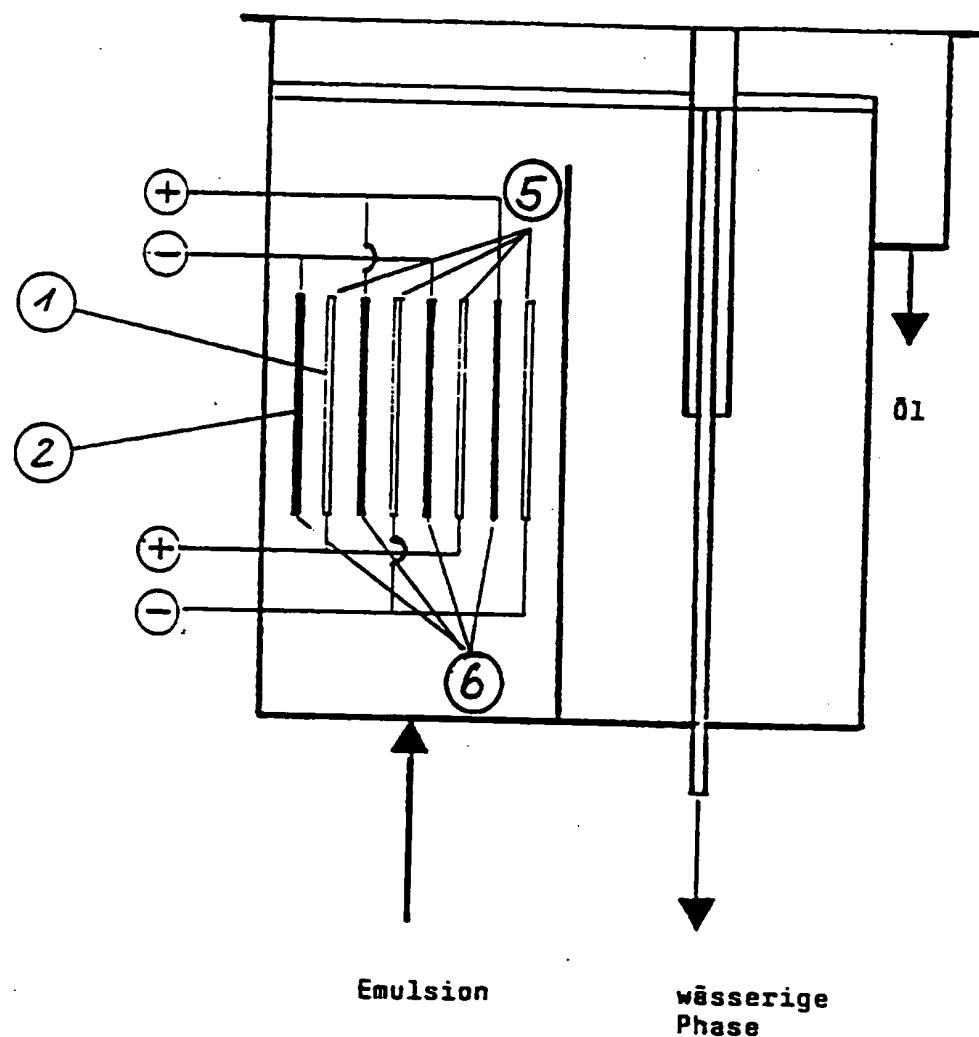


Fig. 1



Figur 2

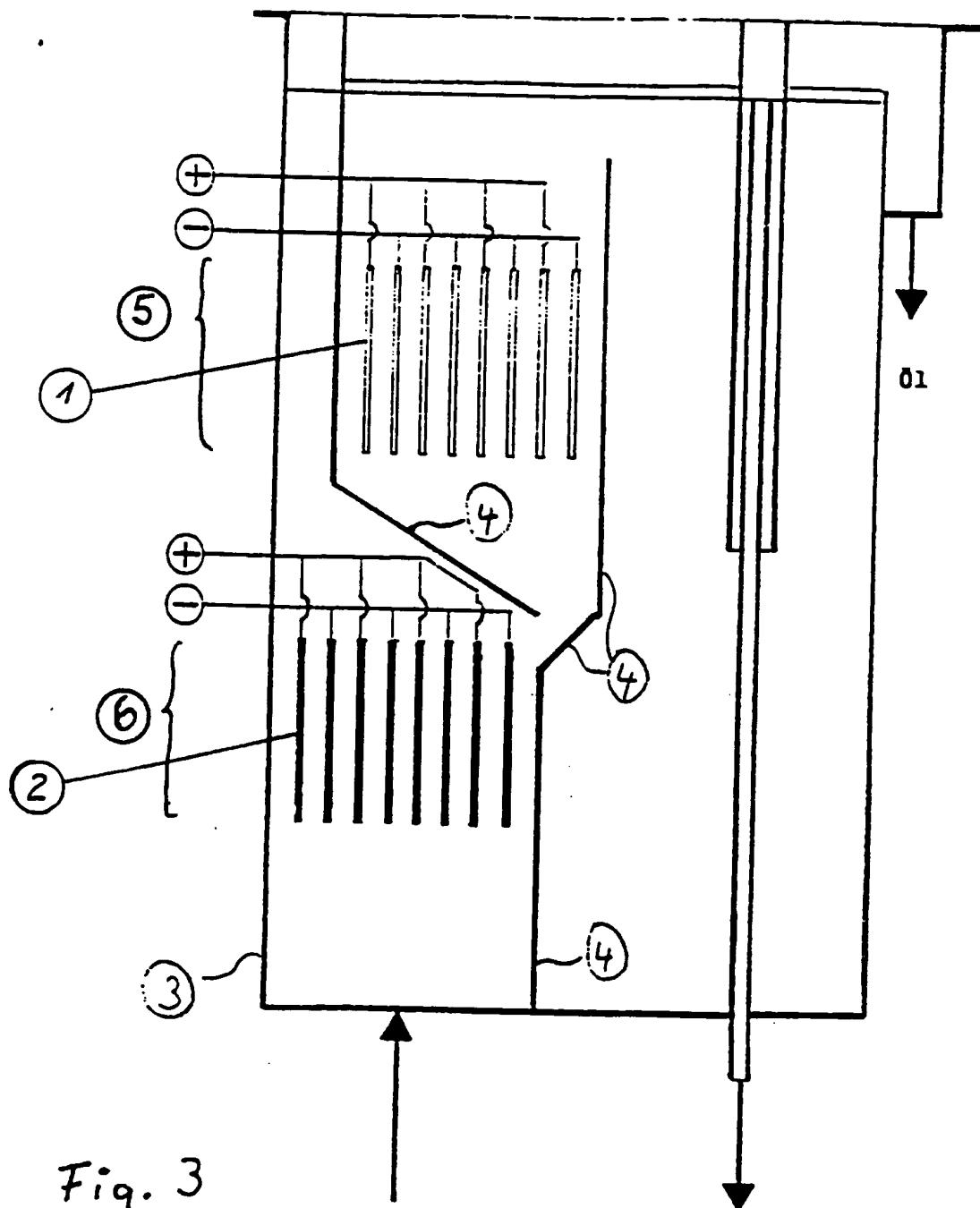


Fig. 3

Emulsion

wässrige
Phase